

(11)Publication number :

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1

© 2000 Blackwell Science Ltd *Journal of Internal Medicine* 247: 111–117

(2) Application number : Z000-226604 (7) Applicant : JSR CORP

[illegible]

(式中、 R' および R'' は、右に記した二つの有機基を示す)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-40668

(P 2 0 0 2 - 4 0 6 6 8 A)

(43) 公開日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03F 7/11	503	G03F 7/11	503 2H025
H01L 21/027		H01L 21/312	C 5F046
21/312		21/30	563 5F058

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願2000-226604 (P 2000-226604)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成12年7月27日 (2000. 7. 27)	(72) 発明者	今野 圭二 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	杉田 光 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜用組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストとの密着性が高く、レジスト現像液および酸素アッシングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜の形成が可能で、保存安定性に優れた下層膜用組成物およびその製造方法の提供。

【解決手段】 本発明のレジスト下層膜用組成物は、下

一般式 (1) $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$

(式中、 R^1 は1価の有機基を示す。)

一般式 (2) $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$

(式中、 R^2 および R^3 は、互いに独立して1価の有機基を示す。)

記一般式 (1) で表されるシラン化合物と、下記一般式 (2) で表されるシラン化合物とを、水および触媒の存在下に、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中において加水分解および/または縮合することによって得られるものである。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中に、下記一般式

(1) で表されるシラン化合物と下記一般式 (2) で表

一般式 (1) $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$

(式中、 R^1 は1価の有機基を示す。)

一般式 (2) $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3$

(式中、 R^2 および R^3 は、互いに独立して1価の有機基を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の一般式 (1) で表されるシラン化合物と、請求項1に記載の一般式 (2) で表されるシラン化合物とを、水および触媒の存在下に、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中において加水分解および/または縮合することによって得られることを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

【請求項3】 一般式 (1) で表されるシラン化合物1 20 モルに対して一般式 (2) で表されるシラン化合物が0.01~99.9モルであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項4】 紫外線照射処理および加熱処理の少なくとも一方の処理を行うことによって酸を発生する化合物を含有してなることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のレジスト下層膜用組成物。

【請求項5】 請求項1に記載の一般式 (1) で表されるシラン化合物と請求項1に記載の一般式 (2) で表されるシラン化合物とを、水および触媒の存在下に、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中において加水分解および/または縮合する工程を有することを特徴とするレジスト下層膜用組成物の製造方法。

【請求項6】 一般式 (1) で表されるシラン化合物と一般式 (2) で表されるシラン化合物とを加水分解および/または縮合することによって発生する副生成物を除去する工程を有することを特徴とする請求項5に記載のレジスト下層膜用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジストパターンを形成する際に、その下地となる下層膜を形成するためのレジスト下層膜用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体素子の製造においては、シリコンウエハ、シリコン酸化膜、層間絶縁膜などの加工すべき基体の表面に、フォトリソグラフィの手法によりレジストパターンを形成したうえで、当該基体にお

されるシラン化合物との加水分解および/または縮合物が含有されてなることを特徴とするレジスト下層膜用組成物。

【化1】

ける露出した部分をエッチングなどによって加工することが行われており、集積度の高い半導体素子を製造するためには、微細なレジストパターンを高い寸法精度で形成することが極めて重要である。然るに、基体の表面に直接レジストパターンを形成する場合には、フォトリソグラフィにおける露光工程において、レジスト中に入射した照射光が、基体の表面（レジストとの界面）およびレジストの表面（空気との界面）の各々で反射され、これが繰り返されることにより、当該レジスト中に定在波が形成される。そして、この定在波の影響により、当該レジストの膜厚や、その下層に形成されたシリコン酸化膜や層間絶縁膜の膜厚にバラツキが存在すると、得られるレジストパターンの寸法精度が低下する、という問題がある。また、微細なレジストパターンを形成する場合には、レジストの膜厚を小さくすることが必要となため、当該レジストパターンのマスクとしての機能が低下する結果、シリコン酸化膜や層間絶縁膜などの基体に損傷を与えることなしに、当該基体の加工を行うことが困難となる。このような理由から、従来、微細なレジストパターンを形成する場合には、例えばレジストの下地層として、反射防止膜や、酸化膜や層間絶縁膜などの基体を保護するための保護膜、或いはこれらの機能を兼ね備えた被膜を形成することが行われている。

【0003】しかしながら、このような被膜を形成する手段においては、当該被膜を形成する材料のエッチング速度とレジストのエッチング速度とが近似しているため、被膜をエッチングする際に、レジストもエッチングされてしまい、結局、基体に所期の加工を施すことが困難となる。このような問題を解決するため、レジストの下層、すなわちレジストと反射防止膜や保護膜などの被膜との間に、当該被膜を加工するためのレジスト下層膜を形成する手段が考えられる。而して、このようなレジスト下層膜には、レジストとの密着性が高いこと、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素アッシングに対して耐性を有すること、当該レジスト下層膜の表面に、現像後の膜残りがなくて再現性の高いレジストパターンを形成することができること、などの特性が要求される。また、レジスト下層膜を形成する材料としては、優れた保存安定性が要求される。然るに、上記の特

性を有するレジスト下層膜を形成することができ、かつ、優れた保存安定性を有する材料は、知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、レジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素アッシングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性を有するレジスト下層膜用組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、レジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素アッシングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパ



(式中、 R^1 は1価の有機基を示す。)



(式中、 R^2 および R^3 は、互いに独立して1価の有機基を示す。)

【0007】また、本発明のレジスト下層膜用組成物は、前記一般式(1)で表されるシラン化合物と、前記一般式(2)で表されるシラン化合物とを、水および触媒の存在下に、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中において加水分解および/または縮合することによって得られることを特徴とする。

【0008】本発明のレジスト下層膜用組成物においては、前記一般式(1)で表されるシラン化合物1モルに対して前記一般式(2)で表されるシラン化合物が0.01~99.9モルであることが好ましい。また、紫外線照射処理および加熱処理の少なくとも一方の処理を行うことによって酸を発生する化合物を含有してなることが好ましい。

【0009】本発明のレジスト下層膜用組成物の製造方法は、前記一般式(1)で表されるシラン化合物と前記一般式(2)で表されるシラン化合物とを、水および触媒の存在下に、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中において加水分解および/または縮合する工程を有することを特徴とする。

【0010】本発明のレジスト下層膜用組成物の製造方法においては、前記一般式(1)で表されるシラン化合物と前記一般式(2)で表されるシラン化合物とを加水分解および/または縮合することによって発生する副生成物を除去することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

ターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性を有するレジスト下層膜用組成物を製造することができる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト下層膜用組成物は、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒中に、下記一般式

(1)で表されるシラン化合物と下記一般式(2)で表されるシラン化合物との加水分解物および/または縮合物が含有されてなることを特徴とする。

【0006】

【化2】

て詳細に説明する。本発明のレジスト下層膜用組成物は、プロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の有機溶媒(以下、これらを「特定の有機溶媒」ともいう。)中に、上記一般式(1)で表されるシラン化合物(以下、「特定のシラン化合物(A)」ともいう。)と上記一般式(2)で表されるシラン化合物(以下、「特定のシラン化合物(B)」ともいう。)との加水分解物およびその縮合物のいずれか一方または両方が含有されてなるものである。具体的には、本発明のレジスト下層膜用組成物は、特定のシラン化合物(A)と、特定のシラン化合物(B)とを、水および触媒の存在下に、特定の有機溶媒中において加水分解および/または縮合することによって得られる。

【0012】特定のシラン化合物(A)を示す一般式(1)において、 R^1 は1価の有機基である。かかる1価の有機基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができ、これらの中では、アルキル基およびアリール基が好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましく、これらのアルキル基は鎖状のものであっても、分岐を有するものであってもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0013】このような特定のシラン化合物(A)の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i s o-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシ

ラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを挙げる事ができ、これらの中では、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランをより好ましい例として挙げる事ができる。これらの化合物は1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0014】特定のシラン化合物(B)を示す一般式

(2)において、R¹ およびR² は、互いに独立して1価の有機基である。かかる1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げる事ができ、これらの中では、アルキル基およびアリール基が好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~5のアルキル基が好ましく、これらのアルキル基は鎖状のものであっても、分岐を有するものであってもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げる事ができる。また、R² およびR³ は、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0015】このような特定のシラン化合物(B)の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーn-プロポキシシラン、ビニルトリーiso-プロポキシシラン、ビニルトリーn-ブトキシシラン、ビニルトリーsec-ブトキシシラン、ビニルトリーtert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリーn-プロポキシシラン、i-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、i-プロピルトリーn-ブトキシシラン、i-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、i-プロピルトリーtert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチ

ルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリーi-トリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリーn-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-プロポキシシラン、t-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、t-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーiso-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシランなどが挙げられる。これらの中では、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランをより好ましい例として挙げる事ができる。これらの化合物は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0016】本発明において、特定のシラン化合物

(A)と特定のシラン化合物(B)との使用割合は、特定のシラン化合物(A)1モルに対して特定のシラン化合物(B)0.01~99.9モルであることが好ましく、より好ましくは0.02~99モル、特に好ましくは0.05~95モルである。このように、シラン化合物として、特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)を併用し、特に上記の割合で用いることにより、レジストに対する密着性および耐酸素アッシング性に優れたレジスト下層膜を形成することができる。

【0017】本発明において用いられる特定の有機溶媒、すなわちプロピレングリコールモノエチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルは、いずれもヒドロキシル基を有し、かつ、適度な沸点(110~130℃)を有するものである。そして、このような特定の有機溶媒を用いることにより、優れた塗布性を有し、しかも、良好な保存安定性を有するレジスト下層膜用組成物が得られる。メタノール、エタノールなどの低級アルコール類は、その沸点が低いものであるため、

このような低級アルコール類を有機溶媒として用いる場合には、優れた塗布性を有するレジスト下層膜用組成物を得ることが困難となる。一方、高沸点アルコール類例えば沸点が150℃を超えるアルコール類は、その化学構造における非極性基、具体的には脂肪族基の占める割合が高く、従って、極性の低いものであるため、このようなアルコール類を有機溶媒として用いる場合には、特定のシラン化合物(A)と特定のシラン化合物(B)との加水分解および/または縮合物や、後述する酸発生剤などの溶解性が低下するため、組成物中に非溶解物が発生したり、保存安定性が低下したりする原因となる。

【0018】特定のシラン化合物(A)と特定のシラン化合物(B)との加水分解および/または縮合は、水および適宜の触媒の存在下で行われる。具体的には、特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)を特定の有機溶媒中に溶解し、この溶液中に水を断続的にあるいは連続的に添加する。このとき、触媒は、予め有機溶媒中に溶解または分散しておいてもよく、添加される水中に溶解または分散しておいてもよい。また、加水分解反応および/または縮合反応を行うための温度は、通常0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0019】特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)の加水分解および/または縮合を行うための水としては、特に限定されないが、イオン交換水を用いることが好ましい。また、水の使用量は、特定のシラン化合物(A)が有するR¹ O-で表される基および特定のシラン化合物(B)が有するR² O-で表される基の合計1モル当たり、0.25~3モルとなる量、特に0.3~2.5モルとなる量であることが好ましい。ここで、このような使用量で水を用いることにより、形成される塗膜の均一性が低下する恐れがなく、かつ、保存安定性が低下する恐れが少ないレジスト下層膜用組成物が確実に得られる。

【0020】特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)の加水分解および/または縮合を行うための触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基などを用いることができる。

【0021】触媒として用いられる金属キレート化合物の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチル

アセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン等のチタンキレート化合物;

【0022】トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチル

10

20

30

40

50

アセトナート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ(アセチルアセトナート) トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス(アセチルアセトナート) ビス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス(アセチルアセトナート) モノ(エチルアセトアセテート) ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物; トリス(アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物などを挙げることができる。

【0023】触媒として用いられる有機酸の具体例としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレ

イン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。触媒として用いられる無機酸の具体例としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。触媒として用いられる有機塩基の具体例としては、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。触媒として用いられる無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これらの中では、金属キレート化合物、有機酸または無機酸を触媒として用いることが好ましく、より好ましくはチタンキレート化合物または有機酸である。これらの化合物は1種単独であるいは2種以上組み合わせて触媒として用いることができる。

【0024】また、触媒の使用量は、特定のシラン化合物および特定のシラン化合物(B)の合計100重量部(SiO₂; 換算)に対して、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。

【0025】本発明においては、特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)の加水分解および/または縮合を行った後、例えばメタノール、エタノール等の低級アルコール類などの反応副生成物の除去処理を行うことが好ましく、これにより、特定の有機溶媒の純度が高くなるため、優れた塗布性を有し、しかも、良好な保存安定性を有するレジスト下層膜用組成物が一層確実に得られる。反応副生成物の除去処理の具体的な方法としては、特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物(B)の加水分解物および/または縮合物の反応が進行しない方法であれば特に限定されるものではないが、反応副生成物の沸点が特定の有機溶媒の沸点より低いものである場合には、例えば減圧によって留去する方法を好ましく用いることができる。

【0026】以上のようにして、本発明のレジスト下層膜用組成物を得ることができるが、本発明のレジスト下層膜用組成物においては、その固形分濃度が1~20重量%、特に1~15重量%であることが好ましく、レジスト下層膜用組成物中の固形分濃度を調整するため、特定のシラン化合物(A)および特定のシラン化合物

(B)の加水分解および/または縮合を行った後、特定の有機溶媒を更に加えることができる。

【0027】また、本発明のレジスト下層膜用組成物においては、紫外線照射処理および加熱処理の少なくとも一方の処理を行うことによって酸を発生する化合物（以下、「特定の酸発生剤」ともいう。）が含有されていることが好ましい。このような特定の酸発生剤が含有されることにより、レジストを露光することによりまたは露光後に加熱することにより、レジスト下層膜中に酸が発生し、当該レジスト膜とレジストとの界面に酸が供給される結果、レジストのアルカリ現像処理において、解像度の高いレジストパターンが得られやすくなる。

【0028】特定の酸発生剤のうち、紫外線照射処理を行うことによって酸を発生する化合物（以下、「潜在性光酸発生剤」ともいう。）の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、（4-ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノー1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフル

ルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-（1-メトキシエトキシ）1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-（2-メトキシエトキシ）1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- n -プロポキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- i -プロポキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- n -ブトキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- t -ブトキシカルボニルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-（2-テトラヒドロフランイルオキシ）1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-（2-テトラヒドロピラニルオキシ）1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（ナフチルアセトメチル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤；フェニルビス（トリクロロメチル）- s -トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）- s -トリアジン、ナフチルビス（トリクロロメチル）- s -トリアジン等のハロゲン含有化合物系の潜在性光酸発生剤；

【0029】1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系の潜在性光酸発生剤類；4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等のスルホン酸化合物系の潜在性光酸発生剤類；ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフル

オロメタンスルホネート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホネート化合物系の潜在性光酸発生剤類などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上組合わせて使用することができる。

【0030】特定の酸発生剤のうち、加熱処理を行うことによって酸を発生する化合物（以下、「潜在性熱酸発生剤」ともいう。）としては、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのオニウム塩を用いることができ、これらの中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。

【0031】潜在性熱酸発生剤として用いられるスルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのベンジルスルホニウム塩；

【0032】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネ

ート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3, 5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩などを挙げるができる。

【0033】潜在性熱酸発生剤として用いられるベンゾチアゾニウム塩の具体例としては、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-（p-メトキシベンジル）ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾリウム塩などを挙げるができる。

【0034】これらのうち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネートなどが好ましく用いられる。これらの市販品としては、三新化学工業（株）製の「サンエイド S I-L 85」、「サンエイド S I-L 110」、「サンエイド S I-L 145」、「サンエイド S I-L 150」、「サンエイド S I-L 160」などが挙げられる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0035】本発明のレジスト下層膜用組成物においては、形成される塗膜の均一性および保存安定性の向上を図るため、β-ジケトンを含むことができる。かかるβ-ジケトンの具体例としては、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタジオン、3, 5-ヘプタジオン、2, 4-オクタジオン、3, 5-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、

3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどを挙げることができ、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。β-ジケトンの使用割合は、当該β-ジケトンと特定の有機溶媒との合計100重量部に対して1~50重量部であることが好ましく、より好ましくは3~30重量部である。

【0036】また、本発明のレジスト下層膜用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤などの成分が含有されていてもよい。ここで、有機ポリマーとしては、例えばポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体等を挙げることができる。また、界面活性剤としては、例えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤等を挙げることができる。

【0037】本発明のレジスト下層膜用組成物においては、例えば反射防止膜の表面に塗布することにより、当該組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理することにより、或いは潜在性光酸発生剤を含有する場合には、紫外線照射処理および加熱処理を行うことにより、レジスト下層膜を形成することができる。ここで、反射防止膜を形成する材料としては、ジェイエスアール(株)製の「NFC B007」、ブリュワーサイエンス社製の「CD9」、「DUV18L」、「DUV30」、「DUV32」、「DUV42」、東京応化社製の「SWK」、ヘキスト社製の「KRF2」などを用いることができる。また、本発明のレジスト下層膜用組成物を塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディップ法などを利用することができる。また、形成される塗膜の加熱温度は、通常50~450℃であり、加熱処理後の膜厚は、通常10~200nmである。

【0038】このようにしてレジスト下層膜を形成した後、当該レジスト下層膜の表面に、通常のポジ型またはネガ型のフォトレジスト組成物を塗布し、その塗膜の露光処理および現像処理を行うことにより、レジストパターンが形成されるが、レジスト下層膜とレジストとの密着性をさらに向上させるため、フォトレジスト組成物を塗布する前に、レジスト下層膜の表面をメチルシリル化処理してもよい。また、レジスト下層膜のメチルシリル化処理は、適宜のシリル化処理剤をレジスト下層膜の表面にディップコート法やスピンコート法により塗布する

ことによって、シリル化処理剤の蒸気雰囲気中にレジスト下層膜を曝すことによって行うことができ、レジスト下層膜のメチルシリル化処理を行った後、当該レジスト下層膜を50~300℃に加熱してもよい。ここで、シリル化処理剤としては、例えばアリロキシトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビス(トリメチルシリル)尿素、トリメチルクロロシラン、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナニド、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、ノナメチルトリシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、トリメチルヨードシランなどを用いることができる。

【0039】このようにしてレジストパターンが形成された後、当該レジストパターンをマスクとして、例えばプラズマエッチング処理によりレジスト下層膜のパターニングが行われる。プラズマエッチング処理に用いられるエッチングガスとしては、パーフルオロプロペン/一酸化炭素/アルゴン/酸素からなる混合ガス、パーフルオロメタン/一酸化炭素/アルゴン/酸素からなる混合ガス、パーフルオロプロパン/一酸化炭素/アルゴン/酸素からなる混合ガス、パーフルオロエタン/一酸化炭素/アルゴン/酸素からなる混合ガス、トリフルオロメタン/一酸化炭素/アルゴン/酸素からなる混合ガスなどが好ましい。その他の具体的なエッチング条件は、レジストの種類、レジスト下層膜の種類および膜厚などを考慮して適宜設定される。このようなプラズマエッチング処理を行うことにより、レジスト下層膜をレジストパターンに対して忠実にパターニングすることができる。そして、パターニングされたレジスト下層膜をマスクとして、反射防止膜のパターニングが行われ、更に、露出した基体の微細加工が行われる。

【0040】本発明のレジスト下層膜用組成物によれば、後述する実施例から明らかなように、特定の有機溶媒中に特定のシラン化合物(A)と特定のシラン化合物(B)との加水分解物および/または縮合物が含有されてなるものであるため、レジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素アシティングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでは

ない。

【0042】〈実施例1〉テトラメトキシシラン124.30g、メチルトリメトキシシラン42.66gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテル416.81gを1Lのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラにより攪拌しながら60℃に加温した。次に、イオン交換水113.56gにマレイン酸2.68gを溶解させた水溶液を、混合溶液に1時間かけて連続的に添加した。そして、60℃で4時間反応させた後、得られた反応液を室温まで冷却した。その後、反応液にプロピレングリコールモノエチルエーテル143.59gを添加し、反応副生成物であるメタノール143.59gを反応液から減圧留去した。このようにして得られた反応液36.16gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.11gとを、プロピレングリコールモノエチルエーテル41.82gに添加して溶解させ、この溶液を0.05μmのテフロン（登録商標）製フィルターによってろ過処理を行うことにより、本発明のレジスト下層膜用組成物を得た。

【0043】〈実施例2〉テトラメトキシシラン162.35g、メチルトリメトキシシラン32.50gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル467.45gを1Lのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラにより攪拌しながら60℃に加温した。次に、イオン交換水134.52gにマレイン酸3.17gを溶解させた水溶液を、混合溶液に1時間かけて連続的に添加した。そして、60℃で4時間反応させた後、得られた反応液を室温まで冷却した。その後、反応副生成物であるメタノール159.26gを反応液から減圧留去した。このようにして得られた反応液36.16gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.11gとを、プロピレングリコールモノエチルエーテル41.82gに添加して溶解させ、この溶液を0.05μmのテフロン製フィルターによってろ過処理を行うことにより、本発明のレジスト下層膜用組成物を得た。

【0044】〈比較例1〉実施例1において、プロピレングリコールモノエチルエーテルの代わりにプロピレングリコールモノブチルエーテルを用いたこと以外は実施例1と同様にして反応液を得た。このようにして得られた反応液36.16gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.11gとを、プロピレングリコールモノブチルエーテル41.82gに添加して溶解させ、この溶液を0.05μmのテフロン製フィルターによってろ過処理を行うことにより、比較用のレジスト下層膜用組成物を得た。

【0045】〈比較例2〉テトラエトキシシラン275.86gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル467.45gを1Lのフラスコに入れて溶解さ

せ、得られた混合溶液をマグネチックスターラにより攪拌しながら60℃に加温した。次に、イオン交換水134.52gにマレイン酸3.17gを溶解させた水溶液を、混合溶液に1時間かけて連続的に添加した。そして、60℃で4時間反応させた後、得られた反応液を室温まで冷却した。その後、反応副生成物であるエタノール159.26gを反応液から減圧留去した。このようにして得られた反応液36.16gと、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.11gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル41.82gに添加して溶解させ、この溶液を0.05μmのテフロン製フィルターによってろ過処理を行うことにより、比較用のレジスト下層膜用組成物を得た。

【0046】〔レジスト下層膜用組成物の評価〕実施例1～2および比較例1～2に係るレジスト下層膜用組成物について、下記の項目の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0047】（1）レジストとの密着性：シリコンウェハの表面に、反射防止膜用材料「NFC B007」

（ジェイエスアール（株）製）をスピンコーターによって塗布し、190℃のホットプレート上で1分間乾燥させることにより、膜厚が300nmの反射防止膜を形成する。次に、この反射防止膜の表面に、レジスト下層膜組成物をスピンコーターによって塗布し、200℃のホットプレート上で1分間乾燥させた後、更に300℃のホットプレートにて焼成することにより、膜厚が70nmのレジスト下層膜を形成する。さらに、このレジスト下層膜の表面に、ポジ型フォトリソレジスト「M20G」

（ジェイエスアール（株）製）を塗布し、130℃で90秒間乾燥することにより、膜厚が700nmのレジスト塗膜を形成し、次いで、（株）ニコン製のKrFエキシマレーザー照射装置を用い、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を0.2μmのライン・アンド・スペースパターンを有する石英製マスクを介してレジスト塗膜に25mJ照射した。そして、レジスト塗膜を130℃で90秒間加熱処理した後、2.38%テトラアンモニウムハイドロオキシド水溶液で30秒間現像処理することにより、レジストパターンを形成した。得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト下層膜からレジストパターンが剥離していない場合を「○」、剥離している場合を「×」として評価した。

【0048】（2）レジストパターンの再現性：上記（1）で形成したレジストパターンを電子顕微鏡観察し、レーザーが照射された個所にレジストの膜残りが生じておらず、石英製マスクの0.2μmのライン・アンド・スペースのパターンが忠実に再現されている場合を「○」、パターンが再現されていない場合を「×」として評価した。

（3）耐アルカリ性評価：上記（1）と同様にして形成したレジスト下層膜を、2.38%テトラアンモニウム

ハイドロオキサイド水溶液に30秒間浸漬し、浸漬前のレジスト下層膜の膜厚と浸漬後のレジスト下層膜の膜厚とを差が2nm以下である場合を「○」、2nmを超える場合を「×」として評価した。

(4) 耐酸素アッシング性：上記(1)と同様にして形成したレジスト下層膜を、パレル型酸素プラズマ灰化装置「PR-501」(ヤマト科学社製)を用いて、300Wで15秒間酸素アッシング処理を行い、処理前のレジスト下層膜の膜厚と処理後のレジスト下層膜の膜厚との差が5nm以下である場合を「○」、5nmを超える場合を「×」として評価した。

(5) レジスト下層膜のパターニング性：上記(1)と同様にしてレジスト下層膜およびレジストパターンを形成し、エッチングガスとしてパーフルオロプロペン／酸化炭素／アルゴン／酸素の混合ガスを用い、プラズマエッチング装置「UnityII」(東京エレクトロン

(株)製)によって、20℃、1700W、20秒間の条件でプラズマエッチング処理を行うことにより、レジスト下層膜のパターニングを行った。パターニングされたレジスト下層膜を観察し、レジストパターンに対して忠実にパターニングが行われているものを○、行われて

いないものを×として評価した。

【0049】(6) 保存安定性：シリコンウェハの表面に、スピナーを用いて、回転数2500rpm、10秒間の条件で、レジスト下層膜用組成物を塗布し、その後、200℃の温度で保持したホットプレートを用いて、当該レジスト下層膜用組成物を塗布したシリコンウェハを1分間加熱処理し、更に300℃の温度で保持したホットプレートにて1分間加熱処理する。得られた塗膜の膜厚を光学式膜厚計を用いて測定する。また、23℃で一ヶ月保存したレジスト下層膜用組成物を用いて、上記と同様にして塗膜を形成して膜厚を測定する。そして、保存前のレジスト下層膜用組成物による塗膜の膜厚 T_0 と、保存後のレジスト下層膜用組成物による塗膜の膜厚 T との膜厚変化率を、下記数式により算出し、その値が5%以下である場合を「○」、5%を超える場合を「×」として評価した。

【0050】

【数1】膜厚変化率 = $[(T - T_0) / T_0] \times 100$

【0051】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
レジストとの密着性	○	○	○	×
レジストパターンの再現性	○	○	○	×
耐アルカリ性	○	○	○	○
膜厚差 (nm)	0.4	0.5	0.3	0.3
耐酸素アッシング性	○	○	○	○
膜厚差 (nm)	2.5	2.6	2.4	2.4
レジスト下層膜のパターニング性	○	○	○	×
保存安定性	○	○	×	○
膜厚変化率 (%)	0.7	0.5	8.0	0.6

【0052】表1の結果から明らかなように、実施例1～2に係るレジスト下層膜用組成物は、レジストとの密着性が高く、耐アルカリ性および耐酸素アッシング性に優れ、かつ、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性を有するものであることが確認された。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のレジスト下層膜用組成物によれば、レジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素ア

ッシングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性が得られる。本発明のレジスト下層膜用組成物の製造方法によれば、レジストとの密着性が高く、レジスト現像液およびレジストを除去するための酸素アッシングに対して耐性を有し、再現性の高いレジストパターンが得られるレジスト下層膜を形成することができ、しかも、優れた保存安定性を有するレジスト下層膜用組成物を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 橋口 裕一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 海老沢 政彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 井上 靖健

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AA14 AB16 DA35

5F046 HA01

5F058 AA08 AA10 AC03 AF04 AG01

AH01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.